

JP2002184478

Publication Title:

ELECTROLYTE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT,
PHOTOELECTROCHEMICAL BATTERY, AND METHOD OF
MANUFACTURING ELECTROLYTE

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new electrolyte in solid or gel form and its method of manufacture, and a photoelectric conversion element and a photoelectrochemical battery using the electrolyte for excellent durability, etc.

SOLUTION: The electrolyte in solid or gel form contains a crosslinked polymer and a redox pair, with the polymer being obtained by reacting at least a compound having a hydroxy group at its terminal with a compound having an isocyanate group. The photoelectric conversion element comprises at least the electrolyte, a semiconductor electrode and a counter electrode. Further, the photoelectrochemical battery having the photoelectric conversion element has a pigment supported on the semiconductor electrode. The method of manufacturing the electrolyte includes preparing a solution containing at least the compound having a hydroxy group at its terminal, the compound having an isocyanate group, and a redox pair, and causing a crosslinking reaction so as to convert the electrolyte into solid or gel form.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-184478
(P 2 0 0 2 - 1 8 4 4 7 8 A)
(43) 公開日 平成14年6月28日(2002.6.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P 5F051
H01L 31/04		H01L 31/04	Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願2000-382317(P 2000-382317)

(22) 出願日 平成12年12月15日(2000.12.15)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 山口 康浩
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム(参考) 5F051 AA14
5H032 AA06 AS16 BB07 BB10 CC16
EE03 EE04 EE16 EE20

(54) 【発明の名称】 電解質、光電変換素子、光電気化学電池および電解質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規な固体ないしゲル状の電解質とその製造方法を提供し、また、当該電解質を用い、耐久性等に優れた光電変換素子、光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも、末端に水酸基を有する化合物およびイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる架橋重合体と、酸化還元対と、を含有し、固体状ないしゲル状となっていることを特徴とする電解質である。また、少なくとも、前記電解質と、半導体電極と、対向電極と、からなる光電変換素子であることを特徴とする光電変換素子である。さらに、前記光電変換素子を有する光電気化学電池であって、半導体電極が色素を担持していることを特徴とする光電気化学電池である。また、少なくとも、末端に水酸基を有する化合物と、イソシアネート基を有する化合物と、酸化還元対と、を含有する溶液を調製し、架橋反応を進行させて固化ないしゲル化させることを特徴とする電解質の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、末端に水酸基を有する化合物およびイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる架橋重合体と、酸化還元対と、を含有し、固体状ないしゲル状となっていることを特徴とする電解質。

【請求項2】 前記末端に水酸基を有する化合物および前記イソシアネート基を有する化合物が、共に液状化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電解質。

【請求項3】 前記末端に水酸基を有する化合物が、下記一般式(1)で表される構造を含むオリゴアルキレングリコール誘導体であることを特徴とする請求項1または2に記載の電解質。

一般式(1)：



(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数が1～10の炭化水素またはヘテロ原子含有炭化水素基を表し、 n は2～10の整数を表す。)

【請求項4】 少なくとも、請求項1～3のいずれかに記載の電解質と、半導体電極と、対向電極と、からなる光電変換素子であって、前記電解質が、前記半導体電極と対向電極との間に設けられていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項5】 少なくとも、請求項4に記載の光電変換素子を有する光電気化学電池であって、前記半導体電極が色素を担持していることを特徴とする光電気化学電池。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の電解質の製造方法であって、少なくとも、末端に水酸基を有する化合物と、イソシアネート基を有する化合物と、酸化還元対と、を含有する溶液を調製し、架橋反応を進行させて、固化ないしゲル化させることを特徴とする電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質、光電変換素子、光電気化学電池および電解質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 無尽蔵の太陽エネルギーを利用し、かつ、クリーンな発電システムとして注目を集めている太陽光発電に関しては、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等を用いた化合物半導体太陽電池等が、実用化並びに主な研究開発の対象となっている。

【0003】 しかし、これらは、製造コスト、原材料確保、毒性、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点があり、未だ広く普及するには至っていない。一方、大面積化や低コスト化を指向した有機材料を用いた太陽

電池も、これまでに多く提案されているが、無機材料系のものに比べ、著しく変換効率が低く、耐久性も悪いといった問題があった。

【0004】 こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737～740頁、1991年) および米国特許第4927721号等に、ルテニウム錯体系色素によって増感された酸化チタン多孔質半導体電極を用いた光電気化学電池(以下、「色素増感型太陽電池」ということがある)が開示された。この方式は製造設備が簡便で、かつ、製造コストも低く、しかも高いエネルギー変換効率が得られる等の点で有望であるが、電気化学方式のため、有機電解液を用いなければならず、長期にわたって使用すると電解液の枯渇により、光電変換効率が著しく低下したり、破損時に有機溶剤が漏洩したり、加熱により電池内圧が上昇し爆発したり、等の安定性、安全性における問題点が指摘されている。

【0005】 このような問題点を克服するため、溶液系の電解質の代わりに、固体またはゲル電解質を用いる提案がなされている。固化またはゲル化を担う成分としては、物理架橋系の高分子成分、物理架橋系の低分子成分、化学架橋系の高分子成分、化学架橋系の低分子成分等がある。物理架橋系の高分子成分および物理架橋系の低分子成分を用いる場合、希釈溶剤の添加および/または加熱により均一溶液を調製し、該希釈溶剤を除去あるいは室温まで冷却することによって、固化またはゲル化が進行する。

【0006】 このような系を上記の色素増感型太陽電池に応用する場合、高分子成分を用いる系では、高分子成分が多孔質半導体電極の細孔に浸透し難いという問題があり、希釈溶剤を用いる系では、希釈溶剤除去時に多孔質半導体電極の細孔内に気泡が発生してしまうという問題があった。

【0007】 また、物理架橋系の高分子成分または物理架橋系の低分子成分と可塑溶剤とを用いて、ゲル電解質とする場合、高温に加熱し均一溶液とした状態で、多孔質半導体電極の細孔内に電解液を注入する必要がある、有機溶剤を高温にしなければならないという安全上の問題があった。さらに、電池の使用時に温度が上昇した場合、ゲル状態から再び溶液状態に可逆的に変化するため、上述の液としての危険性の本質的な改善策にはなっていない。

【0008】 これに対して、化学架橋系の高分子成分および低分子成分においては、液から固体あるいはゲルへの変化が不可逆であり、一度、固化またはゲル化させれば、温度が上昇しても液体に戻ることはないため、上述の物理架橋系の場合の問題点は根本的に解消される。

【0009】 ところで、リチウムイオン電池において、ラジカル重合によって、架橋固化またはゲル化させる固体またはゲル電解質が実用化されており、そこで用いられている化学架橋系の高分子成分および低分子成分を色

素増感型太陽電池に応用しようという提案がなされている(特開2000-100486号公報; 松本ら, 日本化学会誌, pp. 484-488, 1997)。しかしながら、色素増感型太陽電池用の電解質は、リチウムイオン電池用の電解質とは異なり、酸化還元対を含有するが、一般に酸化還元対はラジカル重合を阻害することが知られている。したがって、ラジカル重合による化学架橋系固体またはゲル電解質を色素増感型太陽電池に応用する場合、ラジカル重合を阻害する酸化還元対は化学架橋反応を行った後に含浸せざるを得ない。

【0010】例えば、色素増感型太陽電池において多用されるヨウ素/ヨウ化物イオンからなる酸化還元対においては、ヨウ素がラジカル重合阻害剤であるため、ヨウ素存在下ではラジカル反応が進行しないため、ヨウ素は化学架橋反応の後に何らかの方法によって含浸しなければならない。このような製造上の制約は、設備および生産コストのアップをもたらし、また、均一に含浸させることも困難であり、さらに激物であるヨウ素を単体で扱わなければならないという安全上の問題も生じる。

【0011】このような問題に対し、酸化還元対の存在下でも架橋反応が可能な系として、水酸基および/またはカルボキシル基を有するポリマーとイソシアネート基を有する化合物との重付加反応による架橋系が提案された(特開2000-228234号公報)。この系では、ヨウ素/ヨウ化物イオンの存在下でも架橋反応が進行するが、開示されている水酸基および/またはカルボキシル基を有するポリマーは、側鎖に水酸基および/またはカルボキシル基を有する付加重合系ポリマーとセルロース誘導体のみであり、それ自身が一般に固体の高分子化合物であるため、それを含む溶液の粘度が高い。従って、多孔質半導体電極の細孔内への浸透性が悪く、ポットライフが短い、等の問題があり、依然、本質的な問題の解決には至っていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における上述の問題点を解決するためになされたものである。従って、本発明の目的は、従来技術における上述の問題点を克服し得る新規な固体ないしゲル状の電解質とその製造方法を提供し、また、当該電解質を用い、耐久性、製造性、安全性等に優れた光電変換素子、光電気化学電池を提供することである。

【0013】

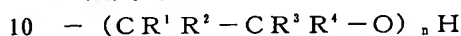
【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、鋭意、検討を行った結果、本発明らは、下記の本発明によって当該目的が達成されることを見出した。すなわち、本発明は、

<1> 少なくとも、末端に水酸基を有する化合物およびイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる架橋重合体と、酸化還元対と、を含有し、固体状ないしゲル状となっていることを特徴とする電解質である。

【0014】<2> 前記末端に水酸基を有する化合物および前記イソシアネート基を有する化合物が、共に液状化合物であることを特徴とする<1>に記載の電解質である。

【0015】<3> 前記末端に水酸基を有する化合物が、下記一般式(1)で表される構造を含むオリゴアルキレングリコール誘導体であることを特徴とする請求項1または2に記載の電解質である。

一般式(1)：



(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数が1~10の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表し、 n は2~10の整数を表す。)

【0016】<4> 少なくとも、<1>~<3>のいずれかに記載の電解質と、半導体電極と、対向電極と、からなる光電変換素子であって、前記電解質が、前記半導体電極と対向電極との間に設けられていることを特徴とする光電変換素子である。

20 【0017】<5> 少なくとも、<4>に記載の光電変換素子を有する光電気化学電池であって、前記半導体電極が色素を担持していることを特徴とする光電気化学電池である。

【0018】<6> <1>~<3>のいずれかに記載の電解質の製造方法であって、少なくとも、末端に水酸基を有する化合物と、イソシアネート基を有する化合物と、酸化還元対と、を含有する溶液を調製し、架橋反応を進行させて、固化ないしゲル化させることを特徴とする電解質の製造方法である。

30 【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されず、当業者の有する高分子化学、電気化学、光電気化学等の知見により、任意の変更を加えることが可能である。

【0020】<<電解質>>本発明の電解質は、少なくとも、末端に水酸基を有する化合物およびイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる架橋重合体と、酸化還元対と、を含有し、固体状ないしゲル状となっている。

40 【0021】末端に水酸基を有する化合物およびイソシアネート基を有する化合物といった架橋反応に与かる成分は、後述する光電変換素子等の製造性の観点から、それぞれ、液状化合物であることが好ましい。ここで、「液状化合物」とは、室温(25℃前後)で液体である化合物をいう。

【0022】架橋構造を形成する化学反応としては、重縮合反応、重付加反応、ラジカル重合反応等があるが、上述のように、酸化還元対を含有する本発明の電解質においては、該酸化還元対がラジカル反応の阻害剤となるため、ラジカル重合反応系を採用することはできない。

また、重縮合反応では、縮合時に一般的に水、アルコール等の低分子量の副生物が生成し、副生物が存在したまま電解質として利用した場合、目的の電気化学反応に対して、弊害を及ぼすことがある。重縮合反応を加熱下で進行させると、低分子量副生物は留去され、上述の問題は解消され得るが、留去時に気泡が発生する、体積収縮が起こる、等の光電変換素子作製に関わる問題が発生する。これらに対し、重付加反応は、一般的に酸化還元対によって阻害を受けることがなく、かつ、副生物も伴わないという利点を有する。

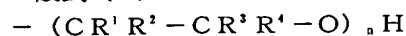
【0023】重付加反応を行う反応性基の組み合わせとしては、水酸基とイソシアネート基；アミノ基とイソシアネート基；ビニル基とヒドロキシシリル基；等があるが、重付加反応の反応制御性、生成する結合の電気化学的な安定性等から、水酸基とイソシアネート基との組み合わせを用いる。

【0024】イソシアネート基を有する化合物としては、ウレタン樹脂用に多くの化合物が開発されており、それらを用いることが可能である。例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等、並びにそれらの多量体、あるいはそれらと複数の水酸基を有する化合物との付加体、等が挙げられる。これらの中でも、安定性、一般に液状である等の点で、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌル3量体が特に好ましい。また、3次元架橋反応を行うには、イソシアネート基を3個以上有する化合物を用いるのが好ましい。

【0025】水酸基を有する化合物としては、当該水酸基が化合物の末端に存在するものを使用する。化合物の末端に水酸基が存在することで、水素結合による分子内および分子間での会合の問題が最小限に抑えられ、それを含有する溶液の粘度が低い、ポットライフが長い等の好ましい効果が得られる。また、細孔内への浸透性も良好で、多孔質半導体電極との組合せに好適に用いられる。

【0026】具体的には、アルキレングリコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、テトラメチレングリコール等）およびそれらの多量体；多価アルコール類あるいは多価フェノール類にアルキレンオキシドを付加させたもの（ビス（オリゴオキシエチル）化ビスフェノールA、（トリス（オリゴオキシプロピル）化グリセリン等）；末端が水酸基であるオリゴエステル類、オリゴカーボネート類、オリゴウレタン類等が挙げられる。これらの中でも、特に、下記一般式（1）で表される構造を含む化合物が、一般的に液体であり、電解質や溶剤との親和性が高い、得られる固体あるいはゲルの柔軟性が高い、等の点で、好ましい。

一般式（1）：



【0027】一般式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数が1～10の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表し、 n は2～10の整数を表す。

【0028】炭素数が1～10の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基等が挙げられる。

10 【0029】末端に水酸基を有する化合物としては、水酸基を3～6個有する化合物と、水酸基を2個有する化合物と、を併用することが好ましい。水酸基を7個以上有する化合物は、分子間での水素結合による架橋性が高く、一般に非常に高粘度の液体、または固体であり、取扱いが困難である。また、水酸基を有する化合物として、水酸基を3個以上有する化合物のみを用いた場合、架橋密度が高くなりすぎ、電解質および／または可塑溶剤等を取り込み難くなり、電解質の拡散性が低下する、あるいは安定なゲル状態を形成できない、等の問題が生じる場合がある。この問題は、水酸基を2個のみ有する化合物を併用し、架橋密度を制御することによって解決される。

20 【0030】さらに、3次元架橋反応を行う際に、重付加反応可能な反応性基（例えば、水酸基等）を1個のみ有する化合物を併用するのが好ましい。これにより、固体ないしゲル状態のガラス転移温度を制御することが可能となつて、酸化還元対の拡散速度を高めることができる。また、前記化合物を適宜選択し、場合によっては組み合わせることで、イオン導電性を向上させたり；溶剤、酸化還元対等と架橋体との親和性を向上させたり；架橋体の柔軟性を向上させたり；難燃性を付与させたり；することができる。

30 【0031】重付加反応可能な反応性基を1個のみ有する化合物の好ましい例としては、オリゴアルキレングリコールモノアルキルエーテル、オリゴアルキレングリコールモノカルボン酸エステル、ヒドロキシプロピオニトリル、ヒドロキシメチルテトラヒドロフラン、エチル（ヒドロキシエチル）カーボネート、ヒドロキシプロピレンカーボネート、N-（ヒドロキシプロピル）ピロリドン、トリブチル（ヒドロキシブチル）アンモニウム塩、N-（ヒドロキシエチル）ピリジニウム塩、1, 2-ジメチル-3-（ヒドロキシプロピル）イミダゾリウム塩、ジブチル（ヒドロキシブチル）フォスフェート等が挙げられる。反応性基を1個のみ有する化合物の好ましい添加量は、架橋反応に与る全成分に対し、1～30重量％であり、より好ましい添加量は、5～20重量％である。

50 【0032】重付加反応は一般的には室温でも進行するが、反応速度を高めるために、加熱処理および／または触媒の添加を行うことが好ましい。加熱温度としては、

30～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましい。

【0033】重付加反応に使用する触媒としては、3級アミンおよび種々の金属化合物が知られているが、特に、スズ化合物が好ましく、その中でも、ジブチルスズジアセテート等のジアルキルスズ誘導体が好ましい。

【0034】末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート基を有する化合物とのモル比（水酸基を末端に有する化合物：イソシアネート基を有する化合物）として、1：10～10：1の範囲内が好ましく、より好ましくは1：2～2：1の範囲である。

【0035】固体電解質とする場合には、重付加反応に与かる成分が液体の場合には、それに酸化還元対と、必要に応じ触媒、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、難燃化剤、電解質等の他の成分を溶解させ、これを固化させる。重付加反応に与かる成分が固体あるいは高粘度液体である場合には、希釈溶剤を添加して粘度の低い溶液とし、これから希釈溶剤を留去させ固化させる。ゲル電解質とする場合には、可塑溶剤、重付加反応に与かる成分、酸化還元対、必要に応じ触媒、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、難燃化剤、電解質、希釈溶剤等の他の成分、とを混合し溶液として、これをゲル化させる。

【0036】上記の可塑溶剤としては、酸化還元対、重付加反応に与かる成分等の共存する他の成分との親和性および電気化学的な安定性が高い、揮発性が低い、等の特性を有するものが好ましい。

【0037】好ましい可塑溶剤の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の炭酸エステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、マロニトリル、メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ブチロラクタム、エチレングリコールジアセテート、パーフルオロヘキシルアセテート等のカルボン酸エステル類；N-メチルカプロラクタム、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド等の含イオン系溶剤類；トリブチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリス（ブトキシエチル）フォスフェート、トリス（プロモブチル）フォスフェート等の燐酸エステル類等が挙げられる。これらは単独で用いても複数を混合して用いてもよい。

【0038】重付加反応を促進させる目的で触媒を添加する場合、溶液の調製時に添加することもできるが、触媒のみ未添加の溶液と、触媒だけあるいは触媒を含む溶液とを別々に用意し、実際に固化またはゲル化を行う直前に混合させる方が、ポットライフの点で好ましい。両者を混合させる方法としては、攪拌混合法、振倒混合

法、超音波混合法等の通常の方法に加え、触媒のみ未添加の溶液を塗膜とし、その表面に触媒だけあるいは触媒を含む溶液を散布する等の方法も有効である。

【0039】上述の可塑溶剤の添加量としては、ゲル電解質全体の1～99重量%が好ましく、10～98重量%がより好ましく、80～95重量%がさらに好ましい。可塑溶剤の添加量が1重量%より少ないと、十分な可塑効果が得られず、必要な電解質の拡散性が得られなくなる場合があり、また、可塑溶剤の添加量が99重量%より多いと、自立可能なゲル固体とならない場合がある。

【0040】本発明に用いる酸化還元対としては、例えば、ヨウ素と、LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂、MgI₂等のいずれか1以上の金属ヨウ化物；ヨウ素と、4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩等のいずれか1以上のヨウ化物塩；臭素と、LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂、MgBr₂等のいずれか1以上の金属臭化物；臭素と、4級イミダゾリウム化合物の臭化物塩、4級ピリジニウム化合物の臭化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物の臭化物塩等のいずれか1以上の臭化物塩；フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウム塩等の金属錯体対；アルキルジスルフィドと、アルキルチオール等のイオウ化合物対；ヒドロキノンと、キノン等；を用いることができる。この中でも特に、ヨウ素とヨウ化物塩の酸化還元対が好ましい。また、一種の酸化還元対だけでなく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0041】酸化還元対の酸化体と還元体の好ましい存在比（重量比）は、1：100～100：1の範囲内であり、より好ましくは1：20～20：1の範囲内であり、さらに好ましくは1：10～10：1の範囲内である。酸化還元対の固体またはゲル電解質全体における濃度は、0.01～2モル/リットルが好ましく、0.1～1.5モル/リットルがより好ましく、0.2～1.0モル/リットルがさらに好ましい。

【0042】＜＜電解質の製造方法＞＞本発明の電解質は、少なくとも、末端に水酸基を有する化合物と、イソシアネート基を有する化合物と、酸化還元対と、を含有する溶液を調製し、架橋反応を進行させて、固化ないしゲル化させることにより製造される。

【0043】具体的には、末端に水酸基を有する化合物およびイソシアネート基を有する化合物と、酸化還元対と、必要に応じて、触媒、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、希釈溶剤、可塑溶剤等を添加して、電解質前駆体を調製する。

【0044】前記電解質前駆体中の末端に水酸基を有する化合物の含有量は、0.1～50重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましい。また、前記電解質前駆

体中のイソシアネート基を有する化合物の含有量は0.1～50重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましい。

【0045】次に、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、ブレードコート法、浸漬塗布法、スプレー塗布法、印刷法等の湿式塗布法により電解質前駆体を半導体電極表面に塗付し、その後、放置または加熱処理により架橋反応を進行させ、固体ないしゲル状の電解質とするのが好ましい。なお、末端に水酸基を有する化合物、イソシアネート基を有する化合物、酸化還元対、触媒等の具体例は既述の通りである。

【0046】また、不織布、紙等の細孔を有する支持膜に電解質前駆体を含浸させ、これを一對の電極（半導体電極および対向電極）で加圧挟持し、その後、放置または加熱処理により架橋反応を進行させ、固体ないしゲル状の電解質としてもよい。さらに、一對の電極間に、毛細管現象等により、電解質前駆体を注入させ、その後、放置または加熱処理により架橋反応を進行させ、固体またはゲル状の電解質としてもよい。

【0047】＜＜光電変換素子＞＞本発明の光電変換素子は、少なくとも、既述の電解質と、半導体電極と、対向電極と、からなり、前記電解質が、半導体電極と対向電極との間に設けられた構成となっている。

【0048】半導体電極は、導電性支持体表面に設けられているのが好ましい。該導電性支持体は、金属のような導電性がある支持体；金属、導電性金属酸化物、カーボン等の導電性物質を分散させたガラスまたは樹脂等；表面に導電性層を設けたガラスまたはプラスチック等；等を使用することができる。

【0049】導電性層を形成する材料としては、金属（例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル等）、カーボン、もしくは導電性の金属酸化物（酸化ルテニウム、インジウムスズ複合酸化物、インジウム亜鉛複合酸化物；酸化亜鉛にアルミニウム、ホウ素等をドーブしたもの；酸化スズにフッ素、アンチモン等をドーブしたもの；酸化チタンにニオブ等をドーブしたもの；等）が挙げられる。導電性層の厚さは、0.01～10μm程度であることが好ましい。

【0050】導電性支持体の表面抵抗は低い程好ましい。表面抵抗としては100Ω/cm²以下が好ましく、40Ω/cm²以下がより好ましく、10Ω/cm²以下がさらに好ましい。

【0051】また、導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。「実質的に透明である」とは、光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。透明導電性支持体としては、透明性および表面抵抗等の点で、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物層を設けたものが、特に好ましい。導電性の金属

酸化物層を設けるための好ましい方法としては、スパッタリング法、蒸着法、スプレーパイロリシス法、電解析出法、電気化学誘導化学析出法、大気開放型CVD法、コロイド塗布法等が挙げられる。

【0052】半導体電極は、光を吸収して電荷分離を行い、電子および正孔を生ずる役割を担う。半導体電極に使用する半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような無機単体からなる半導体；金属のカルコゲニド（例えば、酸化物、硫化物、セレン化物等）に代表されるいわゆる化合物半導体；ペロブスカイト類からなる半導体；有機顔料からなる半導体；等を挙げることができる。

【0053】金属のカルコゲニドとしては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、銅、タンタル質の酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマス等の硫化物；カドミウム、鉛等のセレン化物；カドミウム等のテルル化物；等が挙げられ、他の化合物半導体としては、亜鉛、カリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物；ガリウムヒ素、銅のハロゲン化物、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物；等が挙げられる。

【0054】ペロブスカイト類としては、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等が挙げられる。有機顔料としては、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ピロロピロール顔料、アゾ顔料、多環キノ系顔料、キナクリドン顔料等が挙げられる。

【0055】半導体の好ましい具体例としては、Si、TiO₂、SnO₂、In₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、ZnS、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等が挙げられる。なお、これらは電導性向上等の目的に適切なドーピング処理等が施されていてもよい。また、単独で用いても、複数を混合して用いてもよい。さらに半導体は、単結晶でも、多結晶でも、アモルファスでもよい。変換効率の点では、単結晶が好ましいが、製造コスト、生産性等の点では、多結晶およびアモルファスが好ましい。

【0056】また、半導体電極は、その表面に色素を吸着させる等の処理を施すことによって、分光増感させたり、電荷分離効率を向上させたりすることができる。特に、可視域の吸収の少ない酸化物半導体においては、色素により分光増感させることによって、太陽光を有効に活用することが可能となり、太陽電池等としての用途に好適となる。色素増感を行う場合、特に、光吸収量を向上させる等の目的で、半導体電極を、多孔質構造等の高表面積構造とするのが好ましい。

【0057】上記高表面積構造を有する半導体電極は、①半導体微粒子を不完全に焼結させる、あるいは、②導

電性支持体から垂直方向で異方的に微細構造を有する半導体電極(半導体層)を成長させる、あるいは、③均一な半導体層を表面から垂直方向に異方的にエッチングする、等の方法によって形成することができる。

【0058】第①の方法の具体例としては、ゾルーゲル法、微粒子分散法等が挙げられる。第②の方法の具体例としては、電解析出法、電気化学誘導化学堆積法、大気開放型CVD法等が挙げられる。第③の方法の具体例としては、電解酸化法、光エッチング法等が挙げられる。これらの中でも、ゾルーゲル法、微粒子分散法、電気化学誘導化学堆積法、大気開放型CVD法が好ましく、生産性、再現性等の点で、大気開放型CVD法が特に好ましい。

【0059】ここで、ゾルーゲル法とは、半導体微粒子の前駆体を導電性支持体表面に塗布し、空気中の水分による加水分解および/または加熱による酸化分解により半導体微粒子膜を得る方法であり、前記前駆体としては、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属錯体、等が挙げられる。

【0060】微粒子分散法とは、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体表面に塗布する方法である。半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を調製する方法としては、ボールミル法、ペイントシェーク法、ロールミル法、超音波法、サンドグライNDER法、アトライター法等の湿式粉砕分散法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させる方法、等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒(例えば、ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類;テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類;酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類;メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類;N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類;ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄溶剤等)が挙げられる。

【0061】大気開放型CVD法とは、斎藤らによって開発されたChemical Vapor Deposition (CVD)法の一つであり、大気開放系でCVDを行う方法である(斎藤ら、機能材料, Vol. 19, No. 9, pp. 5-14, 1999)。従来のCVD法に比べ、真空系が不要であり装置が簡便で、連続成膜が容易、成膜スピードが早い等の利点を有する。また、ナノメートルからマイクロメートルオーダーのウィスカー構造、メッシュ構造といった基板垂直方向に特異的に結晶成長した異方性を持った微細構造体群からなる高表面積構造の酸化物半導体膜を容易に形成できることが明らかにされている。さらに、本発明者らは過去に、大気開放型CVD法によって作製された高表面積構造の酸化物半導体膜は、化学修飾電極の用途に好適であり、特に色素増感型太陽電池用途に好適に用いられることを

開示している(特願2000-163486号)。

【0062】半導体電極は、後述する光電気化学電池を作製する際に、多くの色素を吸着することができるように表面積を大きくするのが好ましい。半導体電極の表面積としては、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましく、500倍以上であることがさらに好ましく、表面積は基本的には大きい方が好ましいが、大き過ぎると細孔径が小さくなり、細孔中への色素や電解質の浸透性が低下するため、通常1500倍程度が実質上の上限となる。

【0063】また、半導体電極は、厚みが増大するほど、単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子または正孔の拡散距離が増すため、電荷再結合によるロスも大きくなってしまふことがある。したがって、半導体電極は、好ましい膜厚とすることが必要となる。用いる半導体の種類により、電荷の移動度等の物性値が異なるため、一概には言えないが、一般的には、0.1~100 μ mの膜厚で使用され、好ましくは1~30 μ m、より好ましくは3~20 μ mで使用される。

【0064】半導体電極は半導体層形成後、多結晶構造であれば、結晶粒同士の電子的なコンタクトを向上させたり、半導体層強度や導電性支持体との密着性を向上させたり、色素の吸着性を向上させたり、欠陥サイトを封止させたり、等の目的で、加熱処理、化学処理、プラズマあるいはオゾン処理等を施すことができる。加熱処理の好ましい温度としては、50~800℃であり、より好ましくは70~550℃である。また加熱時間は5分~24時間程度である。

【0065】化学処理としては、例えば、四塩化チタン溶液、四フッ化チタン溶液、六フッ化チタン酸溶液等を用いた化学メッキ処理;シランカップリング剤、カルボン酸誘導体等を用いた化学吸着処理;三塩化チタン溶液等を用いた電気化学的メッキ処理;硝酸溶液、水酸化ナトリウム溶液等を用いたエッチング処理;等を行うのが好ましい。

【0066】対向電極としては、金属;金属もしくは導電性の酸化物層を表面に設けたガラスまたは樹脂;金属、導電性の酸化物、もしくはカーボンを分散させた樹脂;金属、導電性の酸化物、もしくはカーボンを分散させた樹脂層を表面に設けたガラスまたは樹脂;等が使用できる。また、これらの対向電極は、その表面に白金からなる層を、蒸着、スパッタリング、電解メッキ、無電解メッキ、光分解析出、熱分解析出、コロイド塗布等の方法によって形成することで、電荷移動抵抗が低下する等の好ましい効果が得られる場合がある。

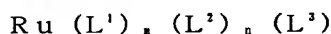
【0067】<<光電気化学電池>>本発明の光電気化学電池は、少なくとも、既述の光電変換素子を有する光電気化学電池であって、半導体電極が色素を担持しているのが好ましい。

【0068】当該光電気化学電池は、既述の光電変換素子の用途の好ましい一例であり、他に、エレクトロクロミック素子、エレクトロルミネッセンス素子、光二次電池、光センサー等の用途に供することも可能である。

【0069】半導体電極に担持させる色素としては、金属錯体系色素、メチン系色素、メロシアニン系色素、フルオレン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、等が使用できる。これらの色素は、半導体電極の表面に化学的に結合し得る適当な反応性基を有していることが好ましい。好ましい反応性基としては、カルボキシ基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、アルコキシシリル基、ピリジル基等が挙げられる。

【0070】色素が金属錯体系色素の場合の当該金属としては、ルテニウム、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、パラジウム、白金、オスミウム、亜鉛、等が好ましく、特に、ルテニウムが好ましい。好ましいルテニウム錯体系色素の例としては、下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

一般式(2)：



【0071】一般式(2)中、 m は1~3の整数、 n は0または1の整数を表し、 L^1 はCl、Br、I、CN、SCN、NCS、ピリジン等の単座配位子、またはアセチルアセトン類、アルキルアセトアセテート類、カテコール類、ジチオール類、ビピリミジン類、ビピリジン類、等から誘導される多座配位子を表し、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立に、キノリノール類、ビピリミジン類、ビピリジン類、ターピリジル類、ジピリジルトリアジン類、ジピラジルトリアジン類、等の多座配位子を表す。

【0072】上記ルテニウム錯体系色素の具体例としては、例えば、米国特許第4927721号明細書；M. K. Nazeeruddin et al., Chem. Commun., p. 1705 (1997)；H. Sugihara et al., Chem. Lett., p. 1005 (1998)；M. K. Nazeeruddin et al., J. Am. Chem. Soc., p. 719 (1998)等に記載のものが挙げられる。また、上記メチン系色素およびメロシアニン系色素の具体例としては、特開2000-228234号公報等に記載のものが挙げられる。

【0073】半導体電極に色素を吸着させる方法としては、色素を適当な溶剤に溶解させた溶液中に、半導体電極を浸漬する方法が一般的である。色素の吸着は室温で行ってもよいし、加熱して行ってもよい。未吸着の色素は洗浄によって除去することが好ましい。吸着させる色素は1種類でもよいし、複数を併用してもよい。色素の吸着量は、半導体電極表面を単分子層として被覆できる程度が好ましい。

【0074】色素同士で会合が起こると電荷分離効率が

低減する等の問題が生じる場合があるが、そのような場合には、無色の化合物を共吸着させることによって好ましくない色素同士の会合を抑制することができる。共吸着させる好ましい化合物としては、カルボキシ基を有するステロイド化合物(例えば、コール酸)等が挙げられる。

【0075】色素の配向性を制御し、電荷分離効率を向上させる等の目的で、無色の化合物を共吸着させることもできる。この場合の共吸着させる好ましい化合物としては、リン脂質等が挙げられる。また、色素を吸着した後に、アミン類、シラン類、カルボン酸類等を用いて半導体電極の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としては、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられ、好ましいシラン類としてはプロビルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン等が挙げられ、好ましいカルボン酸類としては、コール酸等が挙げられる。

【0076】色素を吸着させるに当たっては、まず、シランカップリング剤にて半導体電極表面を被覆し、該シランカップリング剤を介して色素を化学結合させることも可能である。好ましいシランカップリング剤の例としては、クロロベンジルトリクロロシラン、クロロベンジルトリメトキシシラン、プロモプロビルトリクロロシラン、アミノプロビルトリクロロシラン、ヒドロキシプロビルトリクロロシラン等が挙げられる。

【0077】本発明の光電気化学電池では、構成物の酸化劣化を防止する、紫外線による劣化を防止する、吸湿を防ぐ、揮発成分の揮発拡散を防止する、等の目的で、電池の全面もしくは側面を樹脂や接着剤等で密封することが好ましい。

【0078】半導体電極に光が到達するためには、前述の半導体電極が設けられた導電性支持体および対向電極の少なくとも一方が実質的に透明でなければならない。光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって、該導電性支持体側から光を入射させる方が好ましい。この場合、対向電極は光を反射する性質を有することが好ましい。

【0079】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】(実施例1)

(1) 酸化チタン分散液の調製：ガラスビンに、酸化チタン(デグサ社製、P-25)15重量部、水40重量部、N-メチルピロリドン10重量部、分散剤(アルドリッチ社製、Tiron X-100)1g、直径2mmのガラスビーズ30g、を入れ、ペイントシェーク法にて5時間分散処理し、酸化チタン分散液を調製した。酸化チタン分散液からガラスビーズをろ過して除いた。

【0081】(2) 色素吸着酸化チタン電極(半導体電極)の作製: フッ素をドーブした酸化スズ層を表面に設けた透明導電性ガラス基板(旭硝子社製、シート抵抗10Ω/□)の導電面側にガラス棒を用いて酸化チタン分散液を塗布した。この際、導電面側の両端に粘着テープを貼ってスペーサーとした。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で12時間風乾し、これを高速昇温電気炉に入れ、450℃にて30分間焼成した。放冷した後、cis-ビス(イソチオシアナト)ビス(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン)ルテニウムのエタノール溶液(3×10⁻⁴モル/リットル)に15時間浸漬し、その後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られた半導体電極の厚さは6μmであった。

【0082】(3) 光電気化学電池の作製: ヨウ化リチウムおよびヨウ素が、それぞれ、1.0モル/リットル、0.1モル/リットルの濃度となるように、プロピレンカーボネートに溶解させて混合溶液を調製した。調製した混合溶液15gと、イソシアネート基を3個有する液状化合物であるヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌル3量体(武田薬品工業社製、D-170HN)0.58gと、末端水酸基を3個有する液状化合物であるトリス(オリゴオキシプロピル)化グリセリン(三洋化成工業社製、サンニックスGP-1000)0.46gと、末端に水酸基を2個有する液状化合物であるビス(オリゴオキシエチル)化ビスフェノールA(三洋化成工業社製、ニューポールBPE-100)0.46gと、を混合、攪拌し、均一溶液とした。

【0083】密閉保存下では、この均一溶液は1週間経過してもゲル化することはなかった。光電気化学電池作製の直前に、均一溶液に、重付加反応触媒であるジブチルスズジアセテートを0.1wt%添加した(以下、この溶液を「溶液A」とする)。

【0084】厚さ0.3μmの白金層をスパッタリング法にて設けた硝子基板を対向電極とし、該対向電極の白金層側と半導体電極の半導体層側とを対峙させ、クリップにて固定した。両電極間に、毛細管現象により、溶液Aを注入し、80℃にて30分間加熱処理し、溶液Aをゲル化させて、ゲル状の電解質を有する光電気化学電池

を作製した。なお、溶液Aは、室温においてもおよそ5時間程度で流動性が無くなり、ゲル化するが、少なくとも1時間程度では、粘度の増加は認められず、毛細管現象により容易に電極間に注入することができた。また、溶液Aを硝子瓶に入れ、80℃にて30分間加熱処理してみたところ、自立性のゲル固体が得られていることが確認できた。

【0085】(4) 光電気化学電池の評価: 得られた光電気化学電池を電流電圧測定装置(ADVANTEST社製R6243)に接続し、光源としてソーラーシミュレーター(山下電装社製)を用い、AM1.5の擬似太陽光を100W/m²の光強度にて半導体電極側から照射し、電流-電圧特性を測定し、初期のエネルギー変換効率を求めた。また、短絡状態にて、100W/m²の光を連続照射し、初期および100時間後の短絡光電流密度を求める耐久性の試験を行った。得られた結果を表1に示す。

【0086】(比較例1) 実施例1の溶液Aを、ゲル化剤{(イソシアヌル3量体、トリス(オリゴオキシプロピル)化グリセリン、ビス(オリゴオキシエチル)化ビスフェノールA)およびゲル化触媒(重付加反応触媒であるジブチルスズジアセテート)}を除いて、単なるヨウ化リチウムおよびヨウ素をプロピレンカーボネートに溶解させた混合溶液とした以外は、実施例1と同様にし、光電気化学電池を作製し、さらに実施例1と同様の評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

【0087】(比較例2) 実施例1の溶液Aのゲル化剤およびゲル化触媒を、それぞれ、ラジカル架橋系ゲル化剤として報告(日本化学会誌, p. 484, 1997)されているオリゴエチレングリコールメタクリレート3gとアゾビスイソブチロニトリル0.01gとに変更した以外は、実施例1と同様にし、光電気化学電池を作製したところ、ゲル化は起こらなかった。前記報告の光電気化学電池の作製方法では、ヨウ素未添加の溶液をゲル化し、その後、ヨウ素蒸気に暴露することでヨウ素を含浸させており、本比較例では、溶液にヨウ素が予め添加されているため、ゲル化しなかったと推定される。

【0088】

【表1】

	初期のエネルギー 変換効率 (%)	初期の短絡光 電流密度 (A/m ²)	100時間連続光照射後 の短絡光電流密度 (A/m ²)
実施例1	2.0	4.8	4.3
比較例1	3.0	7.2	0.0

【0089】

【発明の効果】本発明の電解質は、酸化還元対の存在下においても化学架橋による不可逆な固体化ないしゲル化が可能であり、高い生産性を供する。また、現状では、ゲル化剤の添加により若干、初期エネルギー変換効率は

低下するものの、ゲル化により著しく耐久性が改善される。さらに、ゲル化により、破損時の液漏れ、昇温時の内圧増加、等の問題が解消/軽減され、使用上の安全性を飛躍的に向上させることができる。